# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公園番号 特開2003-92287

(P2003-92287A)

(43)公開日 平成15年3月28日(2003.3.28)

(51) Int.CL'	識別配号	ΡI		テーマコード( <b>参考</b> )
H01L	21/3065	GO3F	7/42	2H096
G03F	7/42	HOlL	21/302	N 5F004
H01L	21/027		21/90	S ~5F033
	21/768		21/30	572A 5F046

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 7 頁)

(21)出願書号 特顧2001-284373(P2001-284373)

(22)出顧日 平成13年9月19日(2001.9.19)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 曽田 栄一

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株

式会社内

(74)代理人 100079164

弁理士 高橋 勇

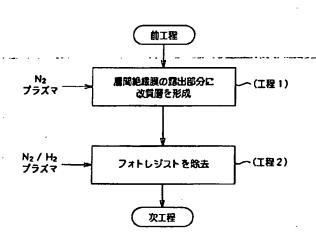
### 最終頁に続く

### (54)【発明の名称】 アッシング方法

### (57)【要約】

【課題】 フォトレジストをN。/H。ブラズマを用いて除去する際に、層間絶縁膜の損傷を抑制する。

【解決手段】 層間絶緑膜の露出部分に、 $N_2/H_2$ プラズマに耐え得る改質層を $N_2$ プラズマを用いて形成する(工程1)。続いて、 $D_3$ トレジストを $N_2/H_2$ プラズマを用いて除去する(工程2)。



BEST AVAILABLE COPY

特開2003-92287

2

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一部が露出した層間絶縁膜の上に形成されたフォトレジストを窒素と水素との混合ガスのブラズマを用いて除去するアッシング方法において、

予め、前記層間絶縁膜の露出部分に、前記混合ガスのブラズマに耐え得る改質層を窒素ガスのブラズマを用いて 形成しておく

ことを特徴とするアッシング方法。

【請求項2】 前記層間絶縁膜がCH、基を有する材料からなる、

請求項1記載のアッシング方法。

【請求項3】 前記層間絶縁膜がH原子を有する材料からなる.

請求項1記載のアッシング方法。

【請求項4】 前記層間絶縁膜がMSQ (methy) silse squioxane) からなる、

請求項1記載のアッシング方法。

【請求項5】 前記層間絶縁膜がHSQ(hydrogen sil sesquioxane)からなる、

請求項1記載のアッシング方法。

【請求項6】 前記層間絶縁膜がMHSQ (methyl hyd rogen silsesquioxane) からなる、

請求項1記載のアッシング方法。

【請求項7】 前記フォトレジストを前記混合ガスのブラズマを用いて除去する際に、前記層間絶縁膜を0~8 0℃に保持する、

請求項1、2、3、4、5 又は6 記載のアッシング方 法。

【請求項8】 前記フォトレジストを前記混合ガスのブラズマを用いて除去する際に、当該混合ガスの圧力を1.33~13.3Paとする、

請求項1、2、3、4、5 又は6 記載のアッシング方 法。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、層間絶縁膜上に形成されたフォトレジストをプラズマを用いて除去するアッシング方法に関する。以下、窒素と水素との混合ガスのプラズマを「N. /H. プラズマ」、窒素ガスのプラズマを「N. プラズマ」と表記する。

[0002]

【従来の技術】近年の半導体製造技術では、微細化技術の進展によって、配線の間隔がますます狭くなっている。その結果、配線間容量が増加してしまうので、これを防ぐために低誘電率層間絶縁膜(10w-k材料)が注目されている。そのような10w-k材料の一つとしてMSQが知られている。MSQとは、SiO₂のSi原子に結合する四つの〇原子のうち一つをメチル基CHュで置換した物質であり、(CHs-SiOsノュ)nと表記される。

【0003】従来、フォトレジストをマスクにしてMS Qをエッチングした後に、フォトレジストをアッシング するには、O』プラズマ又はN』/H』プラズマを用い ていた。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のアッシング方法では、アッシング後のMSQの側壁がオーバーハング形状となるため、次工程のCu埋め込みができなくなることがあった。これに加え、MSQの膜変10 質によって誘電率が上昇するという問題もあった。

【0005】その理由は、アッシングガスがMSQ内に拡散することにより、CH。基が脱離してSiO骨格が収縮するので、オーバーハング形状となったり誘電率が上昇したりするから、と考えられる。

[0006]

【発明の目的】、そこで、本発明の目的は、フォトレジストをN。/H。ブラズマを用いて除去する際に、層間絶縁膜の損傷を抑制できるアッシング方法を提供することにある。

20 [0 0 0 7]

【課題を解決するための手段】本発明は、一部が露出した層間絶縁膜の上に形成されたフォトレジストをN。/H』ブラズマを用いて除去するアッシング方法において、予め、層間絶縁膜の露出部分に、N』/H』ブラズマに耐え得る改賞層をN』ブラズマを用いて形成しておくことを特徴とするものである(請求項1)。

【0008】層間絶縁膜としては、CH, 基又はH原子を有する材料、特にMSQ、HSQ、MHSQ等が適当である(請求項2~6)。また、フォトレジストをN。/H。プラズマを用いて除去する際に、層間絶縁膜を0~80℃に保持してもよく(請求項6)、N。/H。の圧力を1、33~13、3Pa(10~100mTorr)としてもよい(請求項7)。

【0009】層間絶縁膜の一例としてMSQについて説明する。MSQは、半導体デバイスのCu配線間に用いられる10w・k絶縁膜である。本発明は、フォトレジストをマスクにしてMSQをエッチングした後に、MSQに膜ダメージを与えることなく、フォトレジストをアッシングする方法である。すなわち最初に、MSQをN40 2 プラズマで処理することにより、CH、基がCNに置換された薄い改質層を形成する。次に、フォトレジストをN2/H2プラズマでアッシングする。このとき、N2/H2ブラズマと改質層との反応性は低い。よって、改質層がMSQの保護膜となることにより、N2/H2プラズマがMSQ内部まで拡散しないので、膜ダメージの抑制が可能になる。

[0010]

【発明の実施の形態】図1は、本発明に係るアッシング 方法の一実施形態を示す工程図である。被処理基板に 50 は、一部が露出した層間絶縁膜上に、フォトレジストが 形成されている。まず、層間絶縁膜の露出部分に、Na /H, ブラズマに耐え得る改質層をN。ブラズマを用い て形成する(工程1)。 続いて、フォトレジストをN: /H: プラズマを用いて除去する(工程2)。

3

【0011】以下、層間絶縁膜がMSQである場合につ いて、具体的に説明する。本実施形態では、MSQの溝 及びピアエッチング後のフォトレジストアッシングを二 つの工程で行う。工程1ではN。ブラズマを、工程2で はN<sub>2</sub> /H<sub>2</sub> プラズマをそれぞれ用いる。

【0012】MSQのCH, 基はアッシング方法によっ 10 てダメージを受けることがある。そのCH。基のダメー ジ膜厚を観察するため、アッシング後にフォトレジスト を塗布し、断面サンブルを作成し、フッ酸で側壁ダメー ジ層を選択的に溶解する。本実施形態では、側壁ダメー ジ膜厚がエッチング後と同等であったので、アッシング によるダメージを抑制できることがわかる。

【0013】アッシング装置としては、ダウンフロー型 表面波プラズマアッシャー、ICP (inductive couple d plasma)型プラズマアッシャー、二周波RIE (reac tiveion etching) 型エッチャー、ICP型エッチャー などいずれの装置を利用してもよい。また、バイアスパ ワーを印加してもよい。

#### [0014]

【実施例1】図2は、本発明に係るアッシング方法の実 施例1を示す断面図である。図3は、アッシング方法を 除き実施例1と同じ条件とした比較例を示す断面図であ る。以下、との図面に基づき説明する。

【0015】本実施例は、ミドルファースト方法でのデ ュアルダマシン作成方法に本発明を適用したものであ る。まず、配線であるCul上に、50nmのSiC (ピアストッパー) 2、300nmのMSQ(ピア層間 膜) 3、50nmのSiC (溝ストッパー) 4を順次成 膜する. 続いで、A-R-C (anti-reflective coat:反射----防止膜)5、KFFレジスト6を順次塗布し、0.18 μπ径のピアを露光及び現像する。続いて、ΚェFレジ スト6をマスクとして、ARC5及びSiC4をドライ エッチングする。このエッチングには、二周波RIEエ ッチャー及びCF。、Ar、O。ガスプラズマを用い る。SiC4のピアエッチング後、MSQ3の一部が露 ARC5をアッシングする。このとき、MSQ3の盆出 部分にダメージを与えることなくアッシングする必要が あるので、本発明に係るアッシング方法を用いる。

【0016】続いて、KFFレジスト6のアッシング後 に有機刷離液処理を行い、300nmのMSQ7 (溝層 間膜)、50nmのSiC8 (ハードマスク)を順次成 膜する。続いて、ARC9、KrFレジスト10を順次 塗布し、L/S (line/space) = 0. 18 μm/0. 1 8μmの溝を露光する。続いて、ΚェFレジスト10を

エッチングする。ARC9、SiC8のエッチングガス にはCF.、Ar、O. を用い、満MSQ7のエッチン グガスにはC。F。、Ar、Naを用いる。満MSQ7 のエッチングはSiC4のストッパーで止まるが、引き 続きピアMSQ3をエッチングすることにより、図2 [2]のような構造となる。

【0017】続いて、KrFレジスト6及びARC5を アッシングする。このとき、MSQ3,7の側壁が露出 していることから、これらにダメージを与えることなく アッシングする必要があるので、本発明に係るアッシン グ方法を用いる。その結果、図2[3]に示すような、 ダメージのないMSQ3、7が得られる。一方、従来の アッシング方法では、図3に示すように、MSQ3、7 がダメージを受けてオーバーハング形状となっている 【0018】図4は、本実施例で使用するアッシャーを 示す構成図である。ソース源は、誘導結合ブラズマ(Ⅰ CP) である。アッシングガスは、ガス導入ライン11 を通って供給される。ソースRF電源13からコイル1 2に高周波電力が供給されると、誘導結合ブラズマが発 20 生する。被処理基板としてのウエハー15は、真空チャ ンパー17内のステージ16上に固定される。ステージ 16の温度は可変 (-20℃~250℃) である。ブラ ズマはダウンフローによりウェハー15まで到達するの で、アッシング処理が可能になる。アッシング後の反応 生成物及びガスは、排気ライン14を通って排気され

【0019】本実施例でのアッシング条件を以下に示 す。

工程1:13.3Pa(100mTorr)/ソースパ ワー2500W/バイアスパワー300W/N: 500  $sccm/20^{\circ}C/60sec$ 

工程2:13.3Pa(100mTorr)/ソースパ ワー2500W/パイアスパワー500W/N=450 sccm+H<sub>2</sub> 50 sccm/20°C/200 sec 【0020】図5は、MSQの構造を示す図である。M SQは、Si - O鎖にCH。基が結合した構造になって いる。アッシングによってCH、基が脱離した場合に、 ダメージが発生すると考えられる。

【0021】ここでアッシングによるダメージ層を観察 出する(図2〔1〕)。続いて、KrFレジスト6及び 40 する方法について説明する。まず、溝及びピアアゥシン グ後の図2[2]の状態において、フォトレジストを塗 布して埋め込む。続いて、断面サンブルを作成し、これ を希釈フッ酸にて浸折する。ダメージ層は、MSQ中の CH、基が脱離しているためにSiO。構造に近くなっ ているので、フッ酸に対する溶解速度がMSQより大き い。すなわち、ダメージ層が速く溶解するため、ダメー ジの有無が観察可能となる。

【0022】断面SEM観察によって溝側壁のダメージ 膜厚を見積もった結果を、図6に示す。エッチング後 マスクとして、ARC9、SiC8、MSQ7をドライ 50 (リファレンス)、O2 アッシング後、N2 /H2 アッ

(4)

シング後、N<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> アッシング後で比較した場合、O<sub>2</sub> 及びN<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> では、エッチング後よりもダメージ膜厚が増加している。これに対し、N<sub>2</sub> + N<sub>3</sub> / H<sub>4</sub> では、エッチング後から変化がないので、アッシング

によるダメージを受けていないことが分かる。

【0023】 これは、工程1のN。ブラズマによって、CH。基がCNに置換した薄い改質層が形成されたため、と考えられる。工程2のN。/H。ブラズマでアッシングするときに、N。/H。ブラズマと改質層との反応性は低い。よって、改質層はMSQの保護膜となるこのとにより、N。/H。ブラズマがMSQ内部まで拡散しないので、膜ダメージの抑制が可能となる。

【0024】また、実際の形状サンブルに本実施例のアッシング条件を適用した結果、MSQ3,7において、 腹ダメージが発生した場合に発生するオーバーハングは 見られなかった。また、同時にフォトレジストも除去で きるので、本実施例の有効性が確認された。

[0025]

【実施例2】図7は、本発明に係るアッシング方法の実施例2を示す断面図である。以下、この図面に基づき説 20 明する。

【0026】本実施例は、他のデュアルダマシン作成方 法であるピアファースト方法に本発明を適用したもので ある。まず、配線であるCul8の上に、50nmのS iC (LLLLL) 19, 300 nmoMSQ (L ア層間膜) 20、50nmのSiC(溝ストッパー) 2 1、300nmのMSQ(溝層間膜) 22、50nmの SiC(ハードマスク)23を順次成膜する。続いて、 ARC24、KrFレジスト25を順次塗布し、0.1 8 μπ径のピアを露光及び現像によりパターニングす る。続いて、KrFレジスト25をマスクとして、AR C24, SiC23, MSQ22, SiC21, MSQ 20をドライエッチングすることにより、ピアを形成す る。エッチング装置には、二周波RIEエッチャーを使 用する。ARC24、SiC23, 21のエッチングガ スはCF。、Ar、O2 であり、MSQ22, 20のエ ッチングガスはC。F。、Ar、N2である。ピアエッ チング後の形状を、図7[1]に示す。

【0027】続いて、KrFレジスト25及びARC24をアッシングする。このとき、MSQ22、20の側40壁が露出しているので、実施例1と同じアッシング条件を適用する。そのため、MSQ22、20に膜ダメージを与えるととなく、アッシングが可能である。続いて、KrFレジスト26を塗布し、L/S=0.18μm/0.18μmの溝を露光及び現像によりパターニングする。続いて、KrFレジスト26をマスクとして、SiC23、MSQ22をドライエッチングすることにより、溝を形成する。ここで、露光不良により、再度フォトリソグラフィをする場合(PR再工事)、アッシング時にMSQ22、20の側壁が露出しているので、実施50

例1と同じアッシング条件を適用する(図7 [2])。 【0028】SiC23のエッチングガスはCF。、Ar、Ozであり、MSQ22のエッチングガスはC。F。、Ar、Nzである。溝エッチング後の形状を図7 [3]に示す。MSQ22の溝及びMSQ20のピアが露出しているので、実施例1と同じアッシング条件を適用する。これにより、MSQ22、20に膜ダメージを与えることなく、KrFレジスト26をアッシングできる。

[0029]

【実施例3】図8は、本発明に係るアッシング方法の実施例3を示す断面図である。以下、この図面に基づき説明する。

【0030】本実施例は、他のデュアルダマシン作成方 法であるデュアルハードマスク方法に本発明を適用した ものである。まず、配線であるCu18の上に、50n mのSiC(ピアストッパー) 19、300nmのMS Q(ビア層間膜) 20、50nmのSiC(溝ストッパ ー) 21、300nmのMSQ (溝層間膜) 22、50 nmのSiC(下層ハードマスク)23、120nmの SiN(上層ハードマスク)27を順次成膜する。続い て、ARC24、KrFレジスト25を顧次塗布し、L /S=0.18µm/0.18µmの溝を露光及び現像す ることによりパターニングする。続いて、KFFレジス ト25をマスクとしてSiN27をドライエッチングし (図8[1])、ARC24、KrFレジスト25をア ッシングする。 CCでは、まだMSQ22が露出してい ないので、アッシングは通常の高温〇。プラズマで構わ ない。

【0031】続いて、ARC24、KrFレジスト28を塗布し、0.18μmのピアを露光及び現像によりパターニングする。続いて、KrFレジスト28をマスクとして、SiC23、MSQ22、SiC21、MSQ20をドライエッチングすることにより、ピアを形成する(図8[2])。続いて、KrFレジスト28及びARC24をアッシングする。このとき、MSQ22、20の側壁が露出しているので、実施例1と同じアッシング条件を適用する。これにより、MSQ22、20に膜ダメージを与えることなく、アッシングが可能となる。【0032】続いて、SiN(上層ハードマスク)27をマスクとして、SiC23、MSQ22、SiC21及びSiC19をドライエッチングして溝を形成し、デュアルダマシン構造を作成する(図8[3])。【0033】

【他の実施例】MSQに代えてHSQ又はMHSQを用いた場合も、同様の効果が得られた。HSQとは、SiOzのSi原子に結合する四つのO原子のうち一つをH原子で置換したlow-k材料であり、(H-SiOz/2)nと表記される。MHSQとは、SiOzのSi原子に結合する四つのO原子のうち一つをCH。基又

(5)

はH原子で置換したlow-k材料であり、(CH。, H-SiO。/。)nと表記される。

7

【0034】また、ストッパーSiCの代わりにSiN、SiON、SiCNを用いた場合や、デュアルハードマスクの材質をSiO₂、SiN、SiON、SiС、SiCNのどれか二つの組み合わせにした場合や、フォトレジストをKrFレジストの代わりにArFレジストとした場合においても同様の効果が得られた。 【0035】

【発明の効果】本発明に係るアッシング方法によれば、 層間絶縁膜の露出部分にN2/H2ブラズマに耐え得る 改質層をN2ブラズマを用いて形成した後、フォトレジ ストをN2/H2ブラズマを用いて除去することにより、N2/H2ブラズマに対して改質層が層間絶縁膜の 保護膜として働くので、フォトレジスト除去時の層間絶 縁膜のダメージを抑制できる。

【0036】層間絶縁膜としてCH。基又はH原子を有する材料、特にMSQ、HSQ、MHSQ等を採用した場合は、N2ブラズマによって、CH。基又はH原子がCNに置換した薄い改質層が形成される。一方、この改質層は、N2/H2ブラズマとの反応性が低いので、層間絶縁膜の保護膜となる。したがって、N2/H2ブラズマが層間絶縁膜の内部まで拡散しないので、層間絶縁膜のダメージを抑制できる。

【0037】フォトレジストを $N_2$ / $H_2$ ブラズマを用いて除去する際に、層間絶縁膜を $0\sim80$  ℃に保持した場合、又は $N_2$ / $H_2$ の圧力を $1.33\sim13.3$  Paとした場合は、層間絶縁膜のダメージを更に抑制できる。なぜなら、一般に低温化又は低圧化するほど、層間\*

\* 絶縁膜のダメージが低減するからである。このときの上限値は、これ以上に高温又は高圧になるとダメージの低減が僅少になって、実用的でなくなる値である。下限値は、これ以下に低温又は低圧になると反応速度が遅くなって、実用的でなくなる値である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るアッシング方法の一実施形態を示す工程図である。

【図2】本発明に係るアッシング方法の実施例1を示す 10 断面図であり、図2 [1] ~図2 [3] の順に工程が進 行する。

【図3】アッシング方法を除き実施例1と同じ条件とした比較例を示す断面図である。

【図4】実施例で使用するアッシャーを示す構成図である。

【図5】MSQの構造を示す図である。

【図6】アッシング方法とダメージ膜厚との関係を示す グラフである。

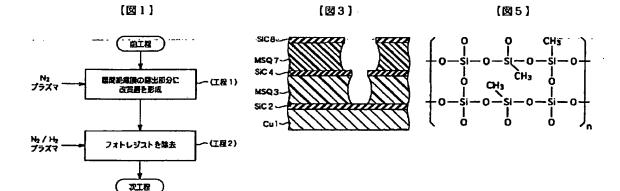
場合は、 $N_2$  ブラズマによって、 $CH_3$  基又はH原子が 【図7】本発明に係るアッシング方法の実施例2 を示す CN に置換した薄い改質層が形成される。一方、この改 20 断面図であり、図7[1]~図7[3]の頃に工程が進質層は、 $N_2$   $/H_2$  プラズマとの反応性が低いので、層 行する。

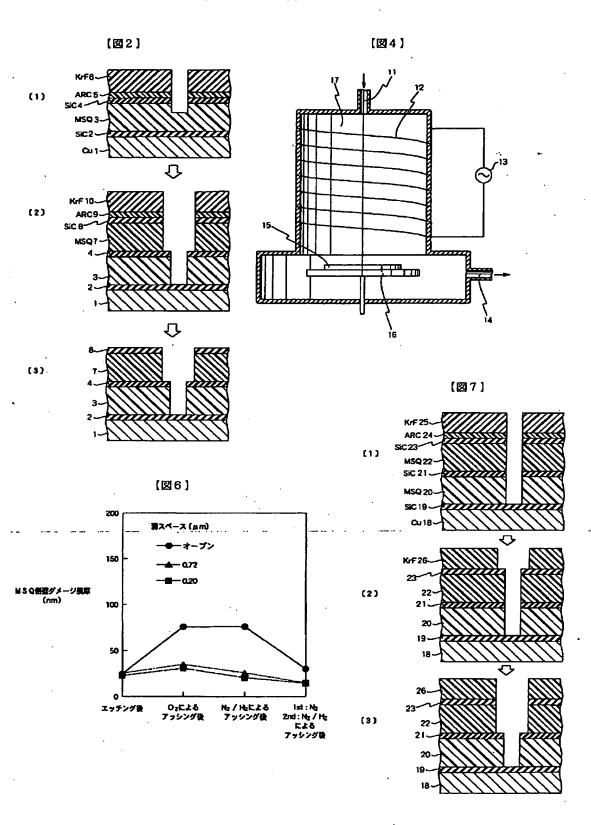
【図8】本発明に係るアッシング方法の実施例3を示す 断面図であり、図8[1]~図8[3]の順に工程が進 行する。

### 【符号の説明】

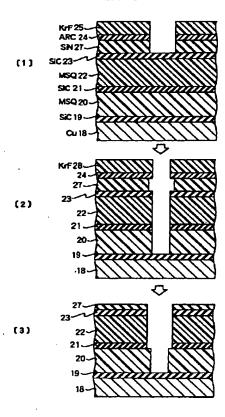
3, 7, 20, 22 MSQ(層間絶縁膜)

6, 13, 25, 26, 28 KrFレジスト (フォトレジスト)





# [図8]



# フロントページの続き

Fターム(参考) 2H096 AA25 LA08 LA30

5F004 AA09 BA04 BA20 DA01 DA23

DA24 DA25 DA26 DB00 EA03

EA07 EA14 EA22 EA23 EA28

5F033 KICLI. MMO2 QQ09 QQ25 QQ28

QQ37 QQ90 RR01 RR06 RR08

RR23 RR25 TT02 TT04 TT06

**TT07** 

5F046 MA12